

**ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО
СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА
И СВИНЦА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Д.В. Киселева, Н.В. Чередниченко, Л.К. Дерюгина

Для определения возраста горных пород уран-свинцовый метод остается одним из основных. Традиционно для измерения изотопных отношений используют масс-спектрометры с термоионизационными источниками ионов, обеспечивающими минимальную погрешность анализа. Появление масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой открыло новые

возможности для исследований, позволяющие преодолеть некоторые трудности, присущие масс-спектрометрическим методам анализа изотопных отношений (табл. 1).

Целью настоящей работы является оценка возможностей масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000 для определения изотопных отношений свинца и урана.

Таблица 1

Сравнительная характеристика разных типов масс-спектрометров

Термоионизационные масс-спектрометры	Масс-спектрометры с индуктивно связанной плазмой
Значительное фракционирование масс	Фракционирование масс почти отсутствует и учитывается измерением стандартного образца
Трудоемкость, сложность и длительность проведения анализа	Быстрый анализ растворов, менее сложная пробоподготовка
Высокая стоимость оборудования	Экономическая доступность приборов
Погрешность измерения изотопных отношений 0,01-0,02 % (термоионизационный источник обладает наибольшей стабильностью)	Погрешность измерения изотопных отношений (квадрупольный масс-анализатор) 0,2-0,5 %

Подготовка проб к анализу

Особенностью применяемого способа пробоподготовки образцов для масс-спектрометрического анализа является выделение сконцентрированного из микронавесок (от 3-5 мг для цирконов до 50 мг для пород) свинца и урана в количестве, достаточном для точного определения изотопных отношений. Все используемые реагенты проходят дополнительную очистку: кислоты – методом недокипящей дистилляции, вода – в системе очистки Millipore.

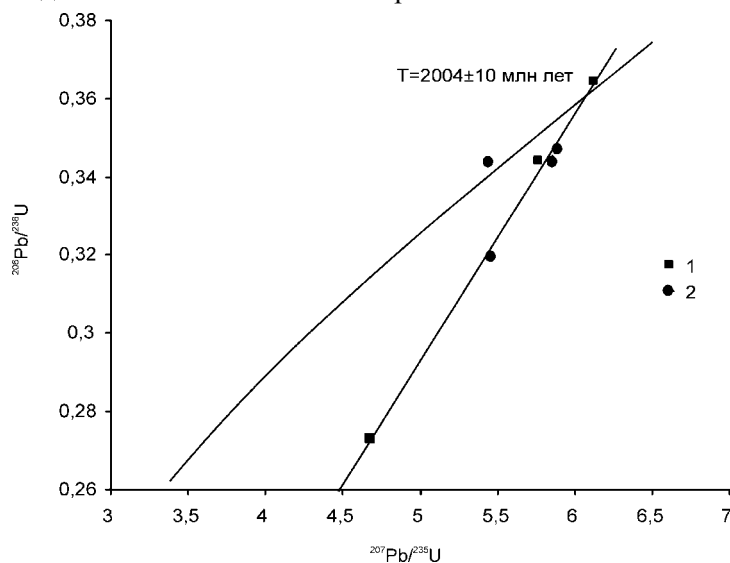


Рис. 1. Сопоставление результатов определения изотопных отношений свинца и урана в цирконах одного из метаморфических массивов Урала, полученных методами: 1 – TMS (МИ 1320); 2 – ICP-MS (ELAN 9000).

Подготовка препаратов циркона к анализу. Цирконовые зерна на первом этапе очищаются от поверхностных загрязнений последовательным кипячением по 3-5 минут в HCl (6M), H₂O, HNO₃ (7M), H₂O и в очищенном этиловом спирте. Высушенные кристаллы растирают до пудры в агатовой ступке. В дальнейшем пудра подвергается разложению согласно методике [Krough, 1973] в автоклавах с кожухами из нержавеющей стали и тефлоновыми стаканами смесью кислот HNO₃+HF при температуре 200 °С в течение 20-300 часов, в зависимости от метамиктности материала.

Для выделения свинца используют сильноосновную ионообменную смолу Dowex 1x8 крупностью 200 меш в форме бромида, помещенную в кварцевые ионообменные колонки диаметром 0,6 см и высотой 10 см. Выделение урана проводится на этих же колонках из азотнокислых растворов.

Определение содержания урана и свинца проводится с использованием метода изотопного разбавления. Для этого к образцам полученных концентратов добавляется известная масса раствора смешанного изотопного U-Pb трассера со смещенным изотопным составом. При условии, что навески трассера и образца известны, или известен объем раствора трассера, для расчета концентрации образца применяются природные (известные) соотношения изотопов.

Подготовка к изотопному анализу свинца. Разложение минералов и пород проводится в соответствии с применяемыми в лаборатории методами – микроволновым или автоклавным (смотри статью «Мультиэлементный анализ...» в этом же сборнике). Препараты галенита после разложения переводятся в среду 0,025M HNO₃ и подвергаются электроосаждению на платиновом аноде. Выделение свинца электролизом на аноде в виде PbO₂ проводится в соответствии с предложенным J. W. Arden и N. H. Gale способом [Arden, Gale, 1974]. Нами используется электролитическая ячейка из тефлона с платиновыми электродами в виде петель из проволоки диаметром 0,4 мм. Стабилизатор напряжения Б5-46 позволяет работать при напряжении 1,8 В и контролируемой величиной тока электролиза. В процессе электролиза раствор непрерывно переме-

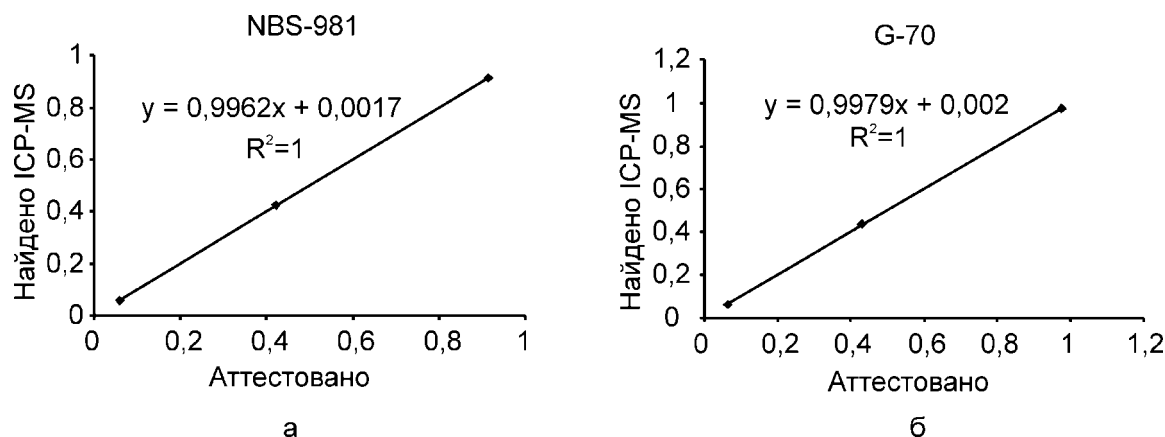


Рис. 2. Результаты анализа изотопных отношений свинца в международных стандартных образцах галенита: NBS-981 (а) и G-70 (б).

шивается магнитной мешалкой из кварца. Время электролиза составляет от нескольких минут до 8 часов. Растворение осадков PbO_2 с электродов и перевод их в раствор проводится смесью $HNO_3 + H_2O_2$.

Условия измерения

Метод изотопного разбавления обеспечивает высокую аналитическую точность и воспроизводимость определений урана и свинца в образце. Кроме того, изотопное разбавление является абсолютным методом количественного анализа, основанным на изменении природного соотношения двух изотопов элемента на известную величину и последующем анализе.

Измерения изотопных отношений свинца и урана в подготовленных пробах проводятся на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN9000 (PerkinElmer). Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет проводить измерения в специальном режиме изотопных отношений, обеспечивающем наилучшие характеристики получаемых результатов с наименьшей погрешностью. Для коррекции дискриминации масс проводится измерение стандартного образца с известным содержанием определяемого элемента, что позволяет прибору рассчитать факторы коррекции и использовать их в дальнейшем для расчета изотопных отношений в анализируемых пробах.

Результаты и обсуждение

Полученные изотопные отношения свинца и урана в цирконах были нанесены на диаграмму, полученную для одного из метаморфических массивов Урала, и сопоставлены с результатами, полученными ранее на твердофазном термоионизационном масс-спектрометре МИ 1320 (в двух- и трехленточном режиме на

Re и Ta лентах). Как видно из рис. 1, большинство экспериментально полученных точек укладываются на дискордию, и различия между результатами, полученными на разных типах масс-спектрометров, незначительны.

Для проверки правильности измерений изотопного состава свинца дополнительно были проанализированы два международных стандартных образца галенита NBS-981 и G-70. Графические результаты сопоставления в координатах «аттестовано-найденно» приведены на рис. 2.

Из рисунков видно, что квадратичный коэффициент корреляции равен 1; это свидетельствует о высокой точности определения изотопных отношений свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Таким образом, описанные методики химической подготовки проб к анализу, включающие выделение и концентрирование элементов (в частности, U и Pb), позволяют работать с малыми навесками вещества, а масс-спектрометрический анализ на приборе ELAN 9000 дает возможность экспрессно и корректно проводить измерения их изотопного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке целевой научно-исследовательской программы «Молодежные научные гранты».

Список литературы

- Arden J.W., Gale N.H. New electrochemical technique for the separation of lead at trace levels from natural silicates // *Anal. Chem.* 1974. V. 46. № 1. P. 2-9.
Krough T.E. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. № 3. P. 485-494.